

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-261642
 (43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.CI. H01L 21/321
 H01L 21/60

(21)Application number : 09-064289
 (22)Date of filing : 18.03.1997

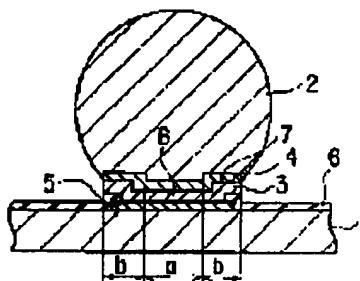
(71)Applicant : TOSHIBA CORP
 (72)Inventor : YAMADA HIROSHI
 TATEYAMA KAZUKI
 TOGASAKI TAKASHI
 HONMA SOICHI

(54) SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the destruction of bump electrodes and the peeling of barrier metal and enhance the reliability life of connection between a semiconductor chip and a circuit wiring board by forming the bump electrodes on bonding pads with a first metallic layer in-between which contains oxygen of higher concentration in the peripheral region than in the inner region.

SOLUTION: A first metal layer 3 which contains oxygen of higher concentration at least in its peripheral region b than in its inner region a is formed on bonding pads 5, formed on a semiconductor chip 1. Then projected bump electrodes 2, composed of a second metal layer, are formed on the first metal layer 3. For example, a first metallic layer 3, composed of titanium which contains oxygen of higher concentration in its peripheral region b than in its inner region a and acts as barrier metal layer, is formed on bonding pads 5. Bump electrodes 2 composed of a second metal layer are formed thereon with a third metallic layer 4 which is highly wettable to solder metal.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3373752
 [Date of registration] 22.11.2002
 [Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-261642

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 L 21/321
21/60

識別記号
3 1 1

F I
H 01 L 21/92
21/60
21/92
6 0 3 D
3 1 1 S
6 0 2 H
6 0 4 Q

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-64289
(22)出願日 平成9年(1997)3月18日

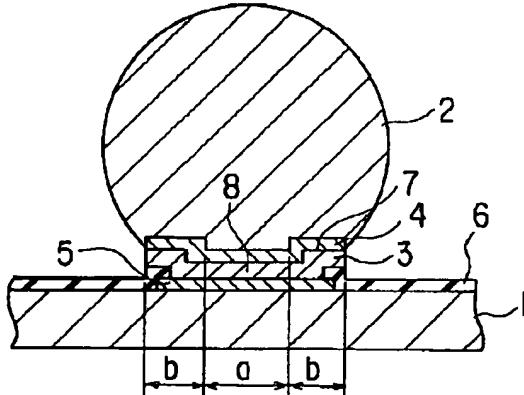
(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 山田 浩
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株
式会社東芝生産技術研究所内
(72)発明者 鈴山 和樹
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株
式会社東芝生産技術研究所内
(72)発明者 梅寄 隆
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株
式会社東芝生産技術研究所内
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置

(57)【要約】

【課題】 回路配線基板上に半導体チップがフリップチップ実装される半導体装置においてバンプ電極とバリアメタル層の接続信頼性を向上させる。

【解決手段】 バンプ電極のバリアメタル層となる第1金属層の周縁部における含有酸素濃度をその内側における酸素濃度に比較して高くする。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体チップと、該半導体チップ上に設けられたボンディングパッドと、及び該ボンディングパッド上に形成され、少なくともその周縁領域にその内側の領域よりも高濃度の酸素が含まれる第1の金属層、及び該第1の金属層上に突出形成された第2の金属層からなるパンプ電極とを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 半導体チップと、該半導体チップ上に設けられたボンディングパッドと、及び該ボンディングパッド上に形成され、少なくともその周縁領域にその内側の領域よりも高濃度の酸素が含まれ、チタン、タングステン、及びクロムからなる群から選択される少なくとも1種の金属を主成分とする第1の金属層、及び該第1の金属層上に突出形成された第2の金属層からなるパンプ電極とを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 前記第1の金属層と前記2の金属層との間に、はんだと濡れ性の良好な第3の金属層がさらに設けられた請求項1に記載の半導体装置。

【請求項4】 前記第3の金属層は、ニッケル、銅、バジウム、金、クロム、モリブデン、ルテニウム、及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項3に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置に係り、特に回路配線基板に半導体チップをフリップチップ実装する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置は高集積化が進行して、半導体実装技術も高密度化が求められている。この半導体装置の高密度実装技術には、ワイヤーボンディング技術、T A B技術などが代表的には挙げられるが、最も高密度の実装技術として、フリップチップ実装技術が、コンピュータ機器などの半導体装置を高密度に実装する技術として多く用いられている。

【0003】フリップチップ実装技術は、米国特許第3401126号公報、米国特許第3429040号公報が開示されて以来、広く公知の技術になっている。その基本的構造は、例えば図26に示す様に、半導体チップ

1、半導体チップ1上に設けられたボンディングパッド5、ボンディングパッド5周縁部及び半導体チップ1表面を被覆するバッシベーション膜6、ボンディングパッド5上からボンディングパッド5周縁部上のバッシベーション膜6上にかけて設けられたバリアメタル層35及びバリアメタル層35上に突出形成されたパンプ電極2と、配線基板11、配線基板11上に設けられた端子電極13、端子電極13周縁部及び配線基板11上に形成されたソルダーレジスト膜12とが、パンプ電極2と端子電極13とで接合された構成からなり、例えば半導体チップ1と配線基板11の間の空間には、封止樹脂14

が設けられる。

【0004】フリップチップ実装技術においては、半導体チップの構成材料と半導体チップを実装する回路配線基板の構成材料が異なるとき、熱膨張係数の相異に起因する変位が半導体装置と回路配線基板にしばしば発生する。発生した変位は、半導体装置と回路配線基板とを接続するパンプ電極に応力歪を発生させる。この応力歪は、フリップチップ実装するパンプ電極を破壊させ、信頼性寿命を低下させる。このため、従来より、例えばパンプ電極配置を変更し、半導体装置中心点からパンプ電極中心点までの距離を小さくすること、回路配線基板の材料を考慮し、熱膨張係数を半導体装置の熱膨張係数と類似または一致させること、特開昭58-23462号公報の様に、フリップチップ実装した半導体装置の温度変化を小さくすること、特開昭61-194732号公報の様に、半導体装置と回路配線基板の隙間に樹脂を充填することなどの改良が行われてきた。

【0005】また、パンプ電極自体を、応力歪に対して強固な構造にする提案も行われている。従来のパンプ電極周囲の構成の一例を表す該略図を図27に示す。図27に示すように、通常、ボンディングパッド5が設けられた半導体チップ1上及びボンディングパッド5の周縁部にバッシベーション膜6を形成した後ボンディングパッド5上にバリアメタル層35を設け、その上に例えばはんだからなるパンプ電極2が形成される。

【0006】例えば、Microelectronics Packaging Handbookに記載されている様に、パンプ高さを高くする提案も多く行われてきた。また、パンプ材料のはんだとボンディングパッド材料のアルミニウムとの拡散を防止するためには形成するバリアメタルに関して、バリアメタル構造とその材料構成を、応力歪に対して強固な構造に限定化することにより、信頼性寿命を向上させる提案が多く行われている。

【0007】例えば、特開平1-128545号公報、及び特開平1-120038号公報等の様に、形成するバリアメタル寸法をボンディングパッドの開口寸法よりも大きく形成したり、逆に、ボンディングパッド寸法よりも小さく形成して、パンプに発生する応力歪を緩和させ、信頼性を向上させる提案が行われている。

【0008】また、特開昭56-5506号、特開昭56-37636号公報では、パンプ接続信頼性を向上させるため、パンプ電極を高精度に形成するバリアメタル製造方法が提案されている。

【0009】さらに、米国特許4290079号公報の様に、バリアメタル端部に傾斜を形成して応力歪を順次緩和させる方法、特開平1-209746号公報の様にバリアメタル下層に樹脂から形成される応力緩和層を設ける方法なども提案され、パンプ電極自体に発生する応力歪の緩和と共にバリアメタルに対する応力緩和も行われてきた。

【0010】これは、応力歪によるバンプ電極破壊が起ると共に、バリアメタル端部にも応力歪が発生し、これにより、バリアメタルも破壊されることが明らかになったためであり、信頼性を向上するためには、バンプ電極及びバリアメタルの応力緩和が重要である。

【0011】図28には、従来のバンプ電極周囲の構成の他の例を表す該略図を示す。この様な問題に対して、特開昭59-121955号公報では、図28に示す様に、第1のバリアメタル金属層として酸素を分散させたチタン層35を形成し、このチタン層35上にはんだ接続可能な金属層45を形成し、その上にバンプ電極2を設ける方法が提案されている。

【0012】チタンはバリアメタルを構成する接着層金属としては公知の金属であり、例えば、特開昭58-161346号公報にもチタンを用いた構造は記載されている。

【0013】また、このチタンに酸素を分散させた特開昭59-121955号公報の提案では、本来的に引張応力を有する材料の引張応力を緩和させるため、圧縮応力を有する酸素を含むチタン層を用いることが開示されている。ここでは、チタンに含有される酸素濃度を、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr 分圧酸素を含む雰囲気中でチタンを蒸着したときに得られる酸素濃度としている。この様な濃度にすることでバリアメタル端部に発生する応力歪に起因してバリアメタルが剥離しないという効果が得られる。

【0014】ところが、バンプ寸法が微細になってくると、特開昭59-121955号公報に記載されている方法では、不十分となり、バリアメタル端部におけるバリアメタル剥離が発生するという問題があった。これは、バンプ寸法の微細化に伴い、バリアメタルも微細になり、これまでの様にバリアメタル全体の均一的な引張応力を緩和するという方法では、バリアメタル剥離の問題に対応できなくなっていたことが原因である。

【0015】これに対し、例えば特開昭59-121955号公報をもとに、チタン層に含有される酸素濃度を増加させて、圧縮応力を増加させることも考えられるが、チタン膜中の酸素濃度を増加すると、チタンが必要以上に酸化され、バンプ電極の接続抵抗が増加されてしまうため、電気特性上は有効ではない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】以上の様に、半導体チップ上に形成されるバンプ電極と、回路配線基板の電極パッドとを相互联続するフリップチップ実装技術では、回路配線基板と半導体チップとの熱膨張係数の相異に起因する応力歪がバンプ電極に集中し、このためにバンプ電極の破壊及びバリアメタルの剥離が発生していた。この問題は半導体装置の小型化に伴うバンプ電極の微細化において、特に重要な問題となっていた。

【0017】本発明は、上記の問題を鑑みてなされたも

のであり、回路配線基板に半導体チップをバンプ電極によりフリップチップ実装する技術を用いた半導体装置において、半導体チップと回路配線基板の熱膨張係数の違いにより発生する応力歪みを緩和し、バンプ電極の破壊及びバリアメタルの剥離を防ぐことにより、半導体チップと回路配線基板の接続信頼性寿命を向上し、かつ回路配線基板、半導体チップ及びバンプ電極の微細化にも十分対応し得る半導体装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第1に、半導体チップと、該半導体チップ上に設けられたボンディングパッドと、及び該ボンディングパッド上に形成され、少なくともその周縁領域にその内側の領域よりも高濃度の酸素が含まれる第1の金属層、及び該第1の金属層上に突出形成された第2の金属層からなるバンプ電極とを含むことを特徴とする半導体装置が提供される。

【0019】本発明によれば、第2に、半導体チップと、該半導体チップ上に設けられたボンディングパッドと、及び該ボンディングパッド上に形成され、少なくともその周縁領域にその内側の領域よりも高濃度の酸素が含まれ、チタン、タンクスチ、及びクロムからなる群から選択される少なくとも1種の金属を主成分とする第1の金属層、及び該第1の金属層上に突出形成された第2の金属層からなるバンプ電極とを含むことを特徴とする半導体装置が提供される。

【0020】本発明においては、好ましくは、第1の金属層と前記2の金属層との間に、はんだと濡れ性の良好な第3の金属層をさらに設けることができる。本発明においては、好ましくは、第3の金属層は、ニッケル、銅、バラジウム、金、クロム、モリブデン、ルテニウム、及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者らは、半導体チップのボンディングパッド上に形成するバンプ電極のバリアメタル構成の改良を行なった。本発明の第1の観点によれば、ボンディングパッド上に薄膜金属群からなる第1金属層と、第1金属層上に回路配線基板と電気的接続を行う第2金属層とからなるバンプ電極を有する半導体チップにおいて、第1金属層の内側よりも、周縁部に酸素が高濃度に含まれている。

【0022】このため、第1の観点にかかる半導体装置では、バリアメタル端部における応力歪が効果的に緩和され剥離を防止することができる。また、本発明の半導体装置では、バリアメタル周辺部のみの酸素濃度を高くしておき、バリアメタル全体の酸素濃度を高くしていなければ、バリアメタル全体の酸素濃度を高くしていなければ、バリアメタル部分の接続抵抗はこれまでと比較して増加することなく、低抵抗な値でフリップチップ実装することが可能になる。

【0023】詳しく述べると、酸素が含有されない場合は本来的には引張応力を有する薄膜金属に、圧縮応力を有する酸素が含有された薄膜金属を用いることで、バリアメタル端部における応力歪が緩和される。特に、バリアメタル外周的のみに酸素が高濃度分散されている構造となっていることにより、ボンディングパッド端部を被覆するバッシャーベーション膜上のみに抵抗率の高い金属が多く積層され、ボンディングパッド上には積層されない構造となっているため、接続抵抗は増加することなく低抵抗で接続可能となっている。

【0024】尚、本発明では、第1の金属層のボンディングパッドと接する金属膜として、チタン、タングステン、あるいはクロムを主成分とした金属膜が好ましく用いられる。これらの金属を用いた場合には、その効果が他の金属と比較して著しく向上する。

【0025】更に、第1の金属層において、酸素が高濃度に分散配置される面積領域は、形成する金属層の全体の外形寸法から求められる面積領域に対して50%以下の値を有することが好ましい。

【0026】また、含有される酸素濃度は 5×10^{-5} ～ 5×10^{-6} Torr の真空度で形成されるときの濃度以上の酸素濃度であることが好ましい。このとき、本発明の効果は著しく向上して、これまでの問題を容易に解決することが可能になる。

【0027】以下、図面を参照して本発明の実施例を説明する。図1は、本発明に係る半導体装置の一部を表す概略断面図である。図1に示すように、本発明の半導体装置は、半導体チップ1上に設けられたボンディングパッド5と、ボンディングパッド5の接続部を除くボンディングパッド5の周縁部及び半導体チップ1表面上に被覆形成されたバッシャーベーション膜6と、ボンディングパッド5上に設けられ、バリアメタル層としての役割を果たす例えばチタンからなる第1の金属層3、第1の金属層3上に設けられ、はんだ金属とぬれ性のよい金属からなる第3の金属層4、及び第3の金属層4上に突出形成された第2の金属層からなるバンプ電極2を有する。この半導体装置の第1の金属層3では、図中、符号aで表される内側の領域よりも、符号bで表される周縁部の領域の方が、高濃度の酸素を含む。

【0028】図2は、上述の内側の領域と周縁部の領域とを説明するための図であって、図1を上から透視して見た様子を示す。図2に示すように、第1の金属層3のうち、一点鎖線で囲まれた領域aよりもその外側の領域bは、高濃度の酸素を含む。

【0029】図3及び図4は、図1に示すバンプ電極を有する半導体チップを配線基板に実装した様子を示す図である。図3に示すように、半導体チップ1は、図1に示すような構成により複数のボンディングパッド5上に接続されたバンプ電極2を有し、このバンプ電極を介して、配線基板11上に形成された複数の端子電極13と

接続されている。配線基板11表面のうち、端子電極13を除く領域と、端子電極13の周縁部は、ソルダーレジスト膜12で被覆されている。

【0030】図4に示すように、図3の半導体チップ1と配線基板11との間隙には、封止樹脂14を封入することができる。封止樹脂14を用いることにより、半導体チップ1と配線基板11との熱膨張係数の相違に起因する応力歪みがバンプ電極及びバリアメタルに集中する現象を緩和することができる。

【0031】本発明によるバンプ電極を備えた半導体装置は下記図5ないし図11、図13ないし図15、及び図20ないし図23に示す工程により実施される。図5に示すように、先ず、半導体チップ1上にボンディングパッド5が形成され、 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ のボンディングパッド5の1部分を除いて例えばPSG（リン・シリカ・ガラス）またはSiN（窒化シリコン）から構成されるバッシャーベーション膜6が形成されている半導体装置ウェハーを用意し、その表面に、バリアメタルとなる第1の金属層3として例えばTiを1000オングストロームの膜厚で全面に形成する。

【0032】チタン膜3は、 5×10^{-5} ～ 5×10^{-6} Torr 分圧よりも低い真空の酸素または水蒸気の存在で形成される真空度よりも低い真空度で形成する。この真空中でチタン膜を形成することにより、本来的には引張応力を有するチタン膜は圧縮応力を有する特性を示す。

【0033】尚、純粋な酸素、水蒸気、酸素+窒素、酸素+ヘリウム、酸素+アルゴンなどの特に限定されない混合ガス下でチタン膜を形成することも可能である。チタン膜3が上記の条件下で蒸着されたとき、チタン膜3の表面には酸素分子が吸着する。チタン膜3中における酸素の格子溶解度は他の金属に比較して比較的高いため、酸素はチタン膜3中に侵入してチタン膜3中に圧縮応力を生じさせる。尚、チタン膜3中への酸素分子の拡散を増加させるためには、約100～300°Cの温度範囲でチタン膜3を堆積させることが好ましい。

【0034】また、第1の金属層としてチタンの他、タングステン、あるいはクロム等を好ましく用いることができる。次いで、ポジ型レジストOPR-800（東京応化社製）をスピンドルコート法により全面に形成し、レジスト層を得る。さらに、ボンディングパッド5を中心に $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の開口を有するパターンを有する図示しないガラスマスクを用いて露光後、現像液NMD-3（東京応化社製）を用いて、図6に示すように、チタン膜3上にボンディングパッド5を中心とした $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の大きさの開口を有するレジストパターン21を形成する。

【0035】その後、図7に示すように、この様なパターンが形成されたウェハーを、例えば $\text{N}_2/\text{H}_2 = 7/3$ から構成される350°Cのフォーミングガス雰囲気22中に配置して、レジストパターン21から露出している

るチタン膜部分27を還元して、ポンディングパッド5中央部に対応するチタン膜3中の酸素濃度を低下させる。

【0036】続いて、図8に示すように、ウェハー上のレジスト膜を、例えばアセトンを用いて溶解除去させる。尚、このレジスト膜除去には、剥離-10（東京応化社製）を用いることも可能である。

【0037】次いで、図9に示すように、レジスト膜が除去されたウェハ表面に、第3の金属層として、例えばCu膜4を1μm全面形成する。この全面に形成するCu膜4の膜厚は、特に限定されるものではないが、チタン膜厚との比で、Cu膜厚/チタン膜厚=1~10の値を有する範囲であれば特に問題ない。ただし、このCu薄膜は、後に第2金属層として突出形成されるべきはんだを電気めっきに供する場合のカソードメタルとなるため、ウェハー系が8インチを超える大口径の場合は、チタン膜厚との比が5~10の値を有する範囲であることが好ましい。

【0038】次いで、図10に示すように、厚膜レジストAZ4903（ヘキストジャパン社製）をスピンドル法により、膜厚100μm厚のレジスト膜23を形成し、露光/現像により、50μm平方のポンディングパッド5よりも1辺が30μm大きい寸法を有する80μm×80μmの開口部24を、Cu/Ti上のレジスト膜23に形成する。露光は、レジスト膜23の厚みが厚くても、充分な量の露光エネルギーを照射して、現像はAZ400Kデベロッパー（ヘキストジャパン社製）により行う。レジスト面の薄膜金属と接する部分の角度調整は、例えば13th IEEE/IEMT Symposium pp288、1992に記載されているように、露光エネルギー及びレジスト面とガラスマスクとの距離、及び現像液の濃度を調整することにより制御する。

【0039】こうして、ポンディングパッドに対応する*スルホン酸はんだメッキ液の組成

錫イオン (Sn ⁺⁺)
鉛イオン (Pb ⁺⁺)
脂肪族スルホン酸
ノニオン系界面活性剤
カチオン系界面活性剤
イソプロピルアルコール

以上の様にして、はんだ合金が半導体装置のポンディングパッド5上に電気メッキされた半導体ウェハーをアセトン溶液に浸漬して、ウェハー上のレジストAZ4903を溶解除去する。

【0045】次に、はんだ合金メッキ金属層が形成されている半導体ウェハー上に、例えば画像反転型レジストAZ5214E（ヘキストジャパン社製）の粘度調整を行った溶液をスピンドルコートして、エッチングレジスト膜26を形成する。粘度調整はメッキされる金属層の厚さ

*部分に開口24が設けられたレジスト膜23を有するシリコンウェハーを、下記の溶液からなるスルホン酸はんだメッキ液に浸漬し、Cu/Tiを陰極としてメッキ液に対応する組成の例は高純度共晶はんだ板を陽極として電気めっきを行う。電流密度は1~4(A/dm²)で行い、図11に示すように、浴温度25°Cで緩やかに攪拌しながら、第2の金属層としてはんだ組成(Pb/Sn)が共晶組成にはほぼ等しい、あるいはPb側またはSn側にわずかに移行した組成のはんだ合金からなるメッキ金属層をCu上に70μm析出させる。

【0040】図12に電気めっき工程で使用する電気めっき装置の概略断面図を示す。図示するように、この装置は、カップ型のめっき処理槽を有するめっき装置本体50と、めっき処理槽の周壁上部に設けられたアノード電極55及びカソード電極54と、めっき処理槽の下部に設けられ、アノード電極55に接続された複数の開孔をもつアノード板51とを有する。

【0041】駆動電源に接続されたアノードビン52、カソードビン53を、各々、アノード電極55、カソード電極54に接触することにより、所定の電圧が印加される。めっきに供される基板100は、めっき処理槽上部に、アノード板51と対向して、その正面101を下方にして配置され、カソード電極54と接続される。

【0042】めっき液は、めっき処理槽底部の導入口68から導入され、アノード板51の開孔70を通ってカソード電極54と接続された基板100に向かって流れ、基板100上でめっき処理が行なわれ、めっき金属が析出される。その後、めっき処理後の廃液は、めっき処理槽周壁上部に設けられた図示しない排出口から排出される。

【0043】このような装置を用いることにより、膜厚の均一な電気めっき金属層が得られる。使用されるめっき液の組成の一例を以下に示す。

【0044】

12	容量%
30	容量%
41	容量%
5	容量%
5	容量%
7	容量%

が厚い場合でもエッチングを精度良く行うために高粘度にする。このときのレジスト膜26は、メッキ金属層の表面形状に対応して形成される。レジスト膜厚は、メッキ金属層上で10μm、バンブ金属が形成されていない部分で55μmであった。

【0046】次いで、バンブ電極寸法の80μmよりも開口寸法が4μm大きい、1辺84μmの開口パターンを有するガラスマスクを必要位置に位置合わせした後に露光を行う。露光は露光エネルギー2000mJ/cm²

*で行い、露光後150°Cでウェハーをホットプレート上でベークする。次に、ベークしたウェハーを現像液に浸漬して現像する。

【0047】以上の工程を行うことで、図13に示すように、エッチングレジスト26がバンプ金属層のみに選択的に形成される。尚、本実施例では画像反転型レジストを用いたが、第1の金属層または第2金属層の側面部分までレジスト形成が可能なアスペクト比形状では、ボジ型レジストOFP-R-800(東京応化社製)、またはネガ型レジストOMR-85(東京応化社製)を用いることも可能である。

【0048】次いで、過硫酸アンモニウム、硫酸、エタノールから構成される混合溶液、またはクエン酸、過酸化水素水、界面活性剤から構成される混合溶液で銅の必要部分をエッティング除去後、アンモニア、エチレンジアミン4酢酸、過酸化水素水から構成される混合溶液でチタンの必要部分をエッティング除去し、その後、被覆したエッチングレジスト26をアセトンを用いて溶解除去、図14に示すように、柱状のバンプ金属25が得られる。

【0049】尚、エッチングレジストは必ずしも必要ではなく、第2金属層として形成するバンプ金属材料との選択エッティングが可能な場合は、第2金属自体をマスクとしてカソードメタルをエッティングすることも可能である。

【0050】例えば、本実施例において記載したCu/Tiカソードメタルを上記のエッチング液でエッティングする場合は、はんだとCu/Tiの選択比がNi/Tiなどと比較して高いため、エッチングレジストは必ずしも必要ではない。

【0051】Cu/Tiは、バンプ電極を電気メッキで形成後、必要部分をエッティングすることで最終的にはバンプ電極のバリアメタルとなっている。薄膜金属はCu/Tiに限定する必要はないが、説明のためCu/Tiとした。このチタン膜上に形成する金属は、例えばニッ*

硫酸銅5水和物	2 オンス／ガロン
硫酸	30 オンス／ガロン
塩酸	10 ppm
チオキサンテート-S-プロパンスルホン酸 (またはチオキサンテートスルホン酸)	20 ppm
ポリエチレングリコール(分子量: 400,000)	40 ppm
ポリエチレンイミン(分子量: 600)と	
塩化ベンジルとの反応生成物	2 ppm

また、例えばニッケルは下記の様に形成する。

【0057】ニッケルメッキは図12に示したものと同様の電気メッキ装置を用い、ウェハー上に形成されているCu/Ti膜を電気メッキ装置の陰極に接続して、高純度ニッケル板を陽極として使用することで形成することができる。電気メッキする条件は、液温55°Cで、電*

硫酸ニッケル6水和物

*ケル、銅、バラジウム、モリブデン、ルテニウムから選択される金属、またはこれらの合金から選択される少なくとも1種であることが好ましい。更に、ウェハーはシリコンが好ましく用いられるが他の材料例えばガリウム砒素、サファイア、ガラスエポキシ、アルミナセラミック、及び窒化アルミニウム等を用いることも可能である。

【0052】次いで、はんだ合金が形成されたウェハーを窒素雰囲気で250°Cに加熱して、はんだを溶融する。この様に加熱処理することで、図15に示すように、バンプ電極を球状にすると共に、バリアメタルとの密着性を向上させ、信頼性の高いバンプ電極を形成する。

【0053】以上の工程を行うことにより、ポンディングパッド上にバリアメタルの周辺部のみ選択的に含有酸素濃度が高い構造を有する径100μmのバンプ電極が形成された。

【0054】尚、はんだ合金と濡れ性の高い金属は電気メッキ法を用いて形成することも可能である。この場合のカソードメタル材料は、酸素濃度が選択的に変化しているチタン膜を用いることが可能であるが、本実施例での記載の様にCu/Tiをカソードメタルとして形成することが好ましい。

【0055】電気メッキ法を用いた場合のはんだと濡れ性の高いCuは下記の様に形成する。ポンディングパッドに対応する部分のレジスト膜が開口されているシリコンウェハーを、下記の溶液からなる硫酸銅メッキ液に浸漬して、浴温度25°CでCu/Tiを陰極として、リン含有(0.03~0.08重量%)高純度銅板を陽極として、電流密度1~5(A/dm²)で緩やかに攪拌しながら銅を30μm電気メッキで形成する。電気銅メッキ工程で使用する電気メッキ装置は図12の概略断面図に示した通りである。

【0056】

硫酸銅5水和物	2 オンス／ガロン
硫酸	30 オンス／ガロン
塩酸	10 ppm
チオキサンテート-S-プロパンスルホン酸 (またはチオキサンテートスルホン酸)	20 ppm
ポリエチレングリコール(分子量: 400,000)	40 ppm
ポリエチレンイミン(分子量: 600)と	
塩化ベンジルとの反応生成物	2 ppm

※流密度1~2(A/dm²)とし、ポンプでニッケルメッキ液を緩やかに攪拌しながら、膜厚30μm程度のニッケルメッキ膜を形成する。

【0058】ニッケルメッキ液として下記の溶液を用いることができる。

300 g／リットル

11

塩化ニッケル6水和物
ホウ酸
サッカリン
ホルマリン

12

60g／リットル
50g／リットル
500ppm～5000ppm
1000ppm～2000ppm

この様に、電気メッキ法を用いることにより、カソードメタルエッチング除去工程を必要としないで、はんだと濡れ性の良好な金属を堆積できる。

【0059】以上の様にして形成した半導体チップ上のパンプ電極の密着強度評価を実施したところ、以下の結果を得た。すなわち、半導体装置の製造方法を説明するために用いた、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の半導体チップ上に $\text{Pb/Sn} = 40/60$ で構成されるパンプ電極を Cu/Ti 上に 256 個、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 径で形成したパンプ電極のシェア強度を測定したところ、本発明によるパンプ電極では 80 kg/mm^2 の強度を有していた。

【0060】従来までの酸素が分散されていない構造では 40 kg/mm^2 、酸素濃度が均一に分散された構造では 60 kg/mm^2 の強度を有していましたことと比較すると、本発明による構造では明らかに半導体チップに対するパンプの接続強度は向上しており、信頼性の高いことが確認された。

【0061】特に、第1金属層としてチタンを用いた場合の密着強度はタンクステンなどを用いて別途行った評価結果と比較して約 10% 程度の高い値を示しており、チタン膜をバリアメタルの接着金属とすることの有効性が確認された。

【0062】更に、第1金属層の外形寸法から求められる面積に対するチタン膜中の酸素が高濃度に含まれる面積領域の割合と、圧縮応力との関係、及び面積との割合と、接続抵抗との関係について測定を行った。その結果を表すグラフをそれぞれ図 16 及び図 17 示す。

【0063】図 16 に示すように、圧縮応力は、面積領域の比の依存せず、約 520 kg/mm^2 の一定値を示す。また、図 17 に示すように、この割合が 50% 以下のとき、パンプ接続抵抗は約 $10\text{ m}\Omega$ の一定値を示すが、面積領域が 50% を超えるとき、接続抵抗は面積領域の増加に伴って、急激に増加する傾向を示す。

【0064】このような結果から、チタン膜中の酸素が高濃度に分散配置される領域は第1金属層の外形寸法から求められる面積領域に対して 50% 以下が好ましいことが確認された。

【0065】また、チタン膜形成時の酸素雰囲気の圧力と圧縮応力との関係、及び圧力と接続抵抗との関係について測定を行なった。その結果を表すグラフを図 18 及び図 19 に示す。

【0066】これらの図から、 $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr の真空中で形成されるときの濃度以上の酸素濃度であるとき、チタン膜に残留する圧縮応力は 520 kg/mm^2 となり、 $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr 以下の真空中で形成される場合の 350 kg/mm^2 と比

10

20

30

40

50

較して約 1.5 倍の値を示し、バンプシェア強度が約 3 倍向上することが確認された。

【0067】また、接続抵抗は、第1の金属層の外形寸法から求められる面積に対するチタン膜中の酸素が高濃度に含まれる面積割合に依存し、面積割合が 75% の場合、グラフ 191 に示すように、酸素雰囲気濃度の増加に伴って増加するが、面積割合が 50% 以下である 25% の場合は、グラフ 193 に示すように、約 $10\text{ m}\Omega$ の一定値を示すことが確認された。これは、面積割合が 50% 以下の場合は、酸素雰囲気分圧に接続抵抗が依存しないことを示すものである。

【0068】一方、半導体チップを搭載する回路配線基板は、例えば米国特許第 4 811 028 号公報あるいは通常のガラスエポキシ基板の様に公知の方法である技術を用いて形成する。

【0069】例えば図 20 に示すような、ガラスエポキシ基板 120 上に絶縁層と導体層をビルトアップさせた方式のプリント基板 SLC (Surface Laminar Circuit) 基板 11 を用意する。回路配線基板 11 は半導体チップ 1 のパンプ電極 2 に対応する接続端子部分 13 に $100\text{ }\mu\text{m}$ 径の開孔が設けられて、Cu が露出している。基板の端子部分 13 以外にはソルダーレジスト 12 が被覆されている。

【0070】次いで、図示しない公知の技術であるハーフミラーを有する位置合わせを行うためのフリップチップホルダー 31 を用いて、図 21 に示すように、半導体チップ 1 と回路配線基板 11 の位置合わせを行い、パンプ電極 2 と回路配線基板 11 との接続端子 13 を電気的、機械的に接触させる。このとき、回路配線基板 11 は、加熱機構を有するステージ 32 上に保持されて、 $\text{Pb/Sn} = 40/60$ の融点よりも高い 200°C に窒素雰囲気中で予備加熱されている。

【0071】さらに、半導体チップ 1 と回路配線基板 11 が接触された状態で半導体チップ 1 を保持するコレット 31 を、基板 11 を搭載するステージ 32 と同じ温度 200°C に窒素雰囲気中で加熱して、パンプ電極 2 を溶融することで、半導体チップ 1 と回路配線基板 11 の電極 13 とを電気的、機械的に仮接続させる。

【0072】最後に窒素雰囲気を有する 250°C に加熱されたリフロー炉中に、半導体チップを搭載した回路配線基板を通過させることで、電気的、機械的接続を実現させる。図 22 に示すように、このとき、はんだ表面張力によりセルフアライン効果が発生し、マウント時に発生した多少の位置ずれは修正され、正確な位置にボンディングが可能になる。

【0073】尚、図 23 に示すように、必要に応じてフ

リップチップ実装した半導体装置1と回路配線基板11が作る隙間の部分に公知の技術である、封止樹脂14を配置することも可能である。

【0074】封止する樹脂として、例えば、ビスフェノール系エポキシとイミダゾール硬化触媒、酸無水物硬化剤と球状の石英フィラを重量比で45重量%含有するエポキシ樹脂を用いることができる。

【0075】また、例えばクレゾールノボラックタイプのエポキシ樹脂(ECON-195XL;住友化学社製)100重量部、硬化剤としてのフェノール樹脂54重量部、充填剤として溶融シリカ100重量部、触媒としてベンジルメチルアミン0.5重量部、その他の添加剤としてカーボンブラック3重量部、シランカップリング剤3重量部を粉碎、混合、溶融したエポキシ樹脂溶融体を用いることも可能であり、その材質は特に限定されない。

【0076】以上に示した工程を行うことにより、図4に示す半導体装置を実現することができる。ここで、以上の様にして形成した本発明による半導体装置の接続信頼性を調べた。

【0077】半導体装置の製造方法を説明するため用いた10mm×10mmの半導体チップの正面にPb/Sn=40/60接続電極を256個、100μm径で形成して、回路配線基板に実装した試料を用いて信頼性を評価した。

【0078】256ピンの中で1箇所でも接続がオーブンになった場合を不良にして、縦軸に累積不良率、横軸に温度サイクルを示した。サンプル数は1000個、温度サイクル試験の条件は(-55°C(30min)~25°C(5min)~125°C(30min)~25°C(5min))を行った。試験結果を表すグラフを図24に示す。

【0079】なお、図中、241は、酸素を含まないチタン層、242は、酸素を含ませたチタン層、243は、本発明にかかるチタン層の結果を表すグラフである。バリアメタルに酸素が分散されていない構造を有する半導体装置は、1500サイクルで接続不良が発生して、2000サイクルで不良は100%となった。また、酸素を所定の濃度で均一分散させた半導体装置は、2500サイクルまで信頼性は向上するが3000サイクルでは50%の不良となっている。これらの不良は、バンプ電極を構成するバリアメタルとボンディングパッドの界面で発生しており、何れもバリアメタル界面の応力歪に起因するものである。

【0080】ところが、本発明による構造では3500サイクルまで不良は発生せず、信頼性が極めて向上することが確認された。さらに、本発明による試料を85°C、85%RH、V_{dd}=5Vで保存して同様の試験を行なった。その試験結果を表すグラフを図25に示す。

【0081】なお、図中、251は、酸素を含まないチ

タン層、252は、酸素を含ませたチタン層、253は、本発明にかかるチタン層の結果を表すグラフである。図25から明らかなように、従来までのバリアメタルに酸素が分散されていない構造を有する半導体装置では500Hで腐食不良が発生し1500Hで不良は100%となった。また、酸素が均一分散された構造の半導体装置では、2500Hまで不良は発生せず信頼性は向上するが、3000Hで不良は100%となる。これらの不良は、何れもボンディングパッド上に形成するチタン膜とボンディングパッド材料のアルミニウムの電気腐食であった。

【0082】ところが、本発明による構造では3000Hまで不良は発生せず、信頼性が極めて高いことが解った。特に、バンプ応力歪に対して有効性を發揮するチタン膜にははんだと濡れ性の良好な金属が配置され、その金属がニッケル、銅、バラジウム、金、クロム、モリブデン、ルテニウムから選択される金属またはこれらの合金であるとき接続信頼性は著しく向上することが確認された。更に、はんだと濡れ性の良好な金属はニッケル、銅、バラジウム、金、クロム、モリブデン、ルテニウムの順であることも確認された。

【0083】従って以上の評価結果から、本発明による半導体装置は熱サイクル、高温高湿試験に対して優れた耐性を有する信頼性の高い実装構造であることが解った。尚、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々に変更可能である。例えば回路配線基板構成はSLCに限定されるものではなく、セラミック基板を用いることも可能であり、バンプ材料もPb/Snに限定されるものではなく、種々に変更可能である。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、ボンディングパッド上にバリアメタル層として形成される第1の金属層の周縁部に、内周部に比較して酸素が高濃度に含まれているため、基本的に引張応力を有する第1金属層の応力を圧縮応力を変換でき、バリアメタル端部における応力歪を効果的に緩和することができる。従って、これまで微細バンプ電極を形成した場合に問題となっていた応力歪に起因するバリアメタル端部における剥離問題を信頼性高く、容易に解決することができる。

【0085】特に、本発明ではバリアメタル周縁部のみの酸素濃度を高くしており、バリアメタル全体の酸素濃度を高くしていないため、バンプ部分の接続抵抗は従来と比較して増加することなく、低抵抗な値でフリップチップ実装することが可能になる。これは、ボンディングパッド端部を被覆するバッショーション膜上ののみに選択的に抵抗率の高い金属層が多く積層され、電気的接続を果たすボンディングパッド上には積層されない構造となっているためである。

【0086】更に、バリアメタル端部での膜密度が高く

なっているため、従来の構造に比較して耐湿性が向上する付加的な効果も発生する。従って、本発明の半導体装置を用いることにより、従来の技術を用いた場合と比較して微細なバンブ電極を信頼性高く、容易に高密度に実装することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る半導体装置の一例を示す構成断面図

【図2】 図1を上から見た透視図

【図3】 本発明の半導体チップを配線基板に実装した 10 様子を示す図

【図4】 本発明の半導体チップを配線基板に実装した 様子を示す図

【図5】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた めの図

【図6】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた めの図

【図7】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた めの図

【図8】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた 20 めの図

【図9】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた めの図

【図10】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた めの図

【図11】 本発明の半導体装置の製造工程を説明するた めの図

【図12】 本発明の半導体装置の製造工程に使用され る電気メッキ装置の一例を表す概略断面図

【図13】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する 30 タメの図

【図14】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する タメの図

【図15】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する タメの図

【図16】 酸素含有領域面積比と圧縮応力との関係を 表すグラフ図

【図17】 酸素含有領域面積比と接続抵抗との関係を 表すグラフ図

【図18】 酸素雰囲気真空度と圧縮応力との関係を表 40 すグラフ図

【図19】 酸素雰囲気真空度と接続抵抗との関係を表 すグラフ図

【図20】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する タメの図

【図21】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する タメの図

【図22】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する タメの図

【図23】 本発明の半導体装置の製造工程を説明する タメの図

【図24】 累積不良率と温度サイクルとの関係を表す グラフ図

【図25】 累積不良率と温度サイクルとの関係を表す グラフ図

【図26】 従来の半導体チップを配線基板に実装した 様子を示す図

【図27】 従来の半導体装置の一例を示す構成断面図

【図28】 従来の半導体装置の他の一例を示す構成断面図

【符号の説明】

1, 100…半導体チップ

2…バンブ電極

3…第1金属層

4…第2金属層

5…ボンディングパッド

6…バッシベーション膜

7…高濃度酸素分散領域

8…低濃度酸素分散領域

11…回路配線基板

12…ソルダーレジスト

13…端子電極

14…封止樹脂

21…濃度制御レジスト

22…還元雰囲気

23…メッキレジスト

24…バンブ形成孔

25…はんだ金属

26…エッティングレジスト

31…コレット

32…ヒーター

50…メッキ槽

51…アノード板

52…アノードピン

53…カソードピン

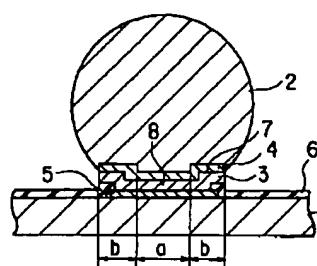
54…カソード電極

55…アノード電極

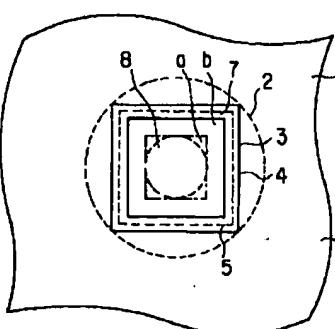
68…導入口

110…メッキ液

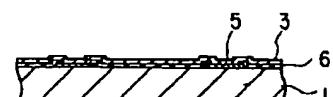
【図1】



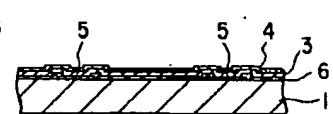
【図2】



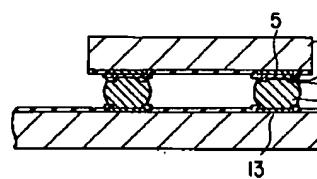
【図5】



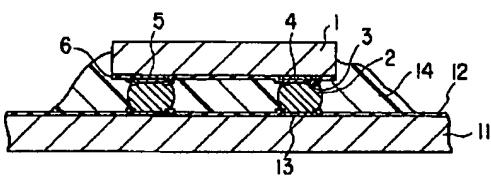
【図9】



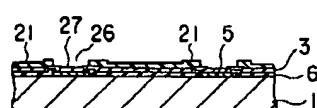
【図3】



【図4】



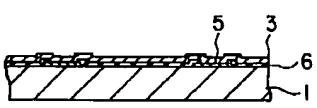
【図6】



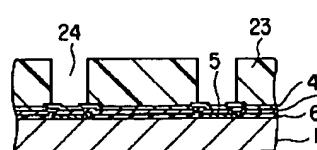
【図7】



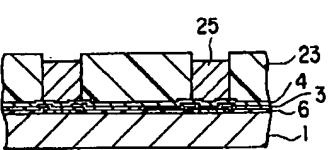
【図8】



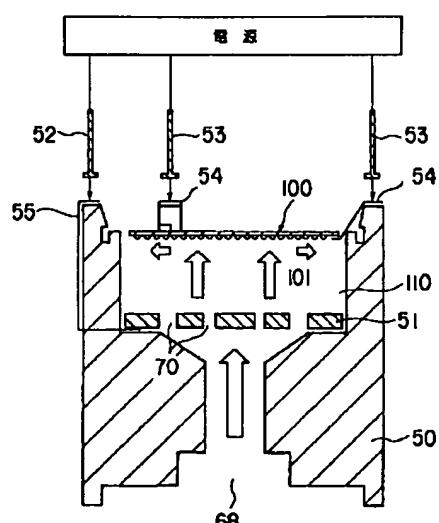
【図10】



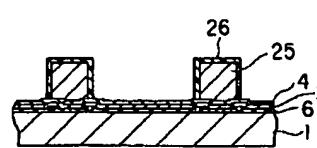
【図11】



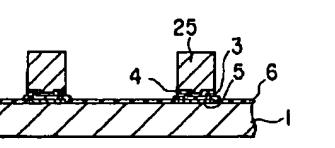
【図12】



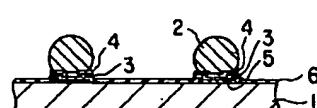
【図13】



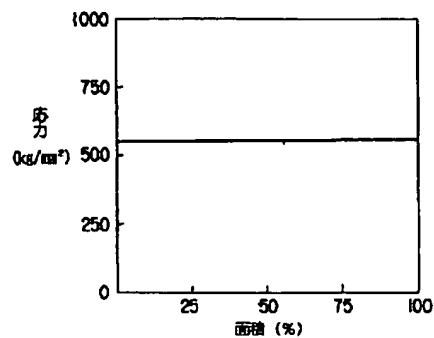
【図14】



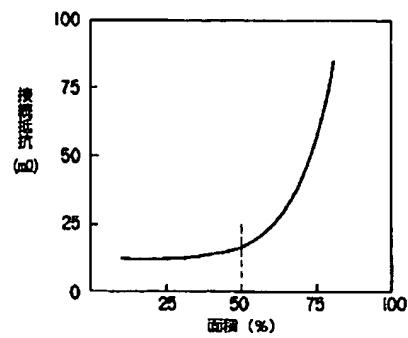
【図15】



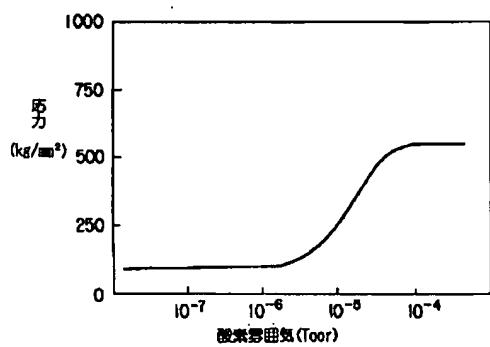
【図16】



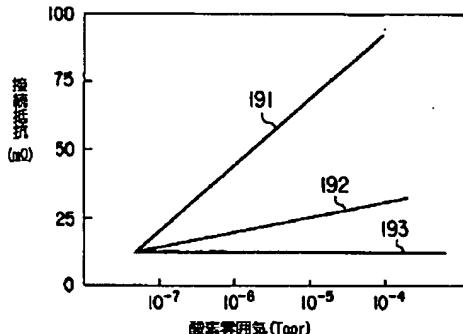
【図17】



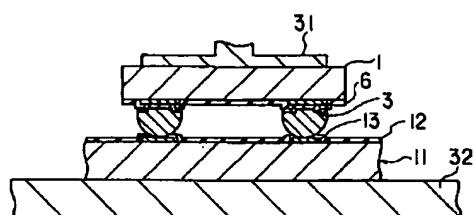
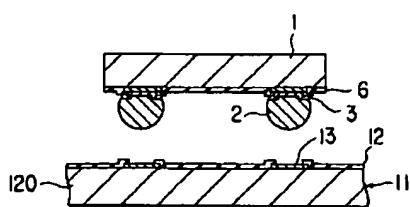
【図18】



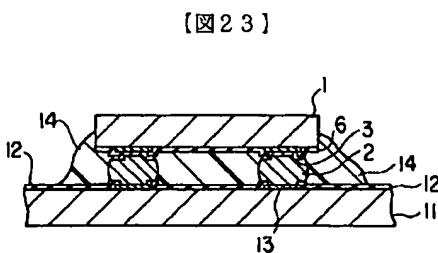
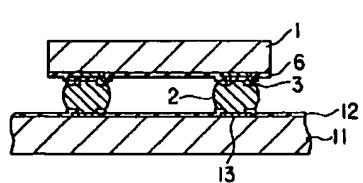
【図19】



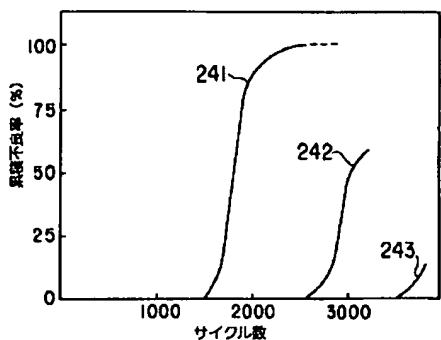
【図20】



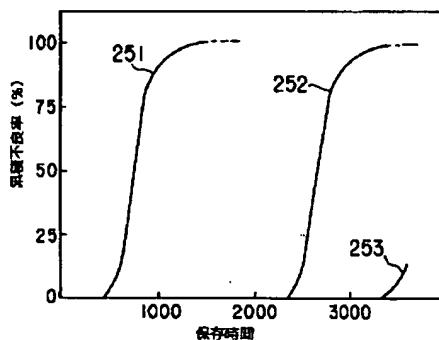
【図22】



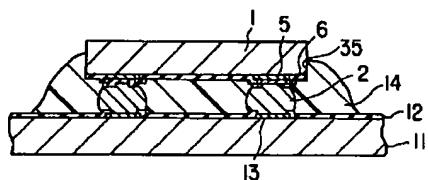
【図24】



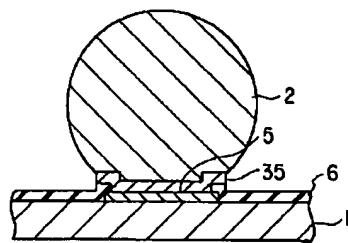
【図25】



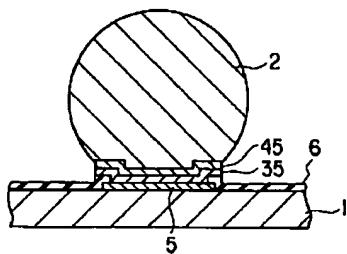
【図26】



【図27】



【図28】



フロントページの続き

(72)発明者 本間 荘一
神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株
式会社東芝生産技術研究所内